

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-030782

(43)Date of publication of application : 19.02.1982

(51)Int.Cl.

C09K 11/467  
C09K 11/475  
// H01J 29/20

(21)Application number : 55-104987

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 01.08.1980

(72)Inventor : SUZUKI TERUKI

TANIMIZU SHINGO

NAKANO MASAKI

MANABE TOSHIKATSU

## (54) FLUORESCENT MATERIAL AND ITS PREPARATION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a fluorescent material represented by a specific formula, having high luminance, and keeping the luminance after the heat-treatment in air, by heating a mixture of an oxide of Y, La, etc., an oxide of Zn, Ca, etc., oxide of Tb, SiO<sub>2</sub>, an oxide of Ce, Ti, etc.

CONSTITUTION: An oxide of Y, La, etc., an oxide of Zn, Ca, etc., Tb oxide, SiO<sub>2</sub> an oxide of Ce, Ti, etc., and if necessary a flux (e.g. alkali halide) are mixed together, moistened with water, alcohol, etc., and calcined at pref. 1,000W 1,500°C (pref. dividing into two or more steps, and in a neutral or weakly reducible atmosphere) to obtain the fluorescent material of formula [M is Y, Gd or La; M' is Zn, Mg, Ca, etc.; M'' is Ce, Ti, etc.; 0.005≤x≤0.4; 0.005≤y≤0.4; 0.4≤(a+b+x+y)/c≤1.1; 0.01≤b/c≤0.35; 1≤c≤6.06].

aM<sub>x</sub>O<sub>y</sub>·bM'<sub>x</sub>O<sub>y</sub>·cTb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·yM<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭57-30782

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 K 11/467  
11/475  
// H 01 J 29/20

識別記号

庁内整理番号  
6785-4H  
6785-4H  
7136-5C

⑯ 公開 昭和57年(1982)2月19日  
発明の数 2  
審査請求 有

(全 7 頁)

⑯ けい光体及びその製造方法

⑰ 特願 昭55-104987

⑰ 出願 昭55(1980)8月1日

⑰ 発明者 鈴木輝喜  
国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

⑰ 発明者 谷水伸吾  
国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

⑰ 発明者 中野正喜

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

⑰ 発明者 真辺俊勝

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

⑰ 出願人 株式会社日立製作所  
東京都千代田区丸の内1丁目5  
番1号

⑰ 代理人 弁理士 薄田利幸

明細書

発明の名称 けい光体及びその製造方法

特許請求の範囲

1. 一般式

$aM_2O_3 + bM' O + cSiO_2 : xTb_2O_3, yM''O_3$   
(ただし、Mは、Y, Gd及びLaからなる群  
から選ばれた少なくとも一種の元素、M'は、  
Zn, Mg, Ca, Sr及びBaからなる群か  
ら選ばれた少なくとも一種の元素、M''は、  
In, Bi, Ce及びTlからなる群から選ば  
れた少なくとも一種の元素を表わし、xは、  
 $0.005 \leq x \leq 0.4$ なる範囲の値、yは、  
 $0.005 \leq y \leq 0.4$ なる範囲の値、a, b及び  
cは、 $0.4 \leq (a+b+x+y)/c \leq 1.1$ ,  
 $0.01 \leq b/c \leq 0.35$ 及び $1 \leq c \leq 6.06$ な  
る条件を満足する範囲の値である)で表わされ  
ることを特徴とするけい光体。

2. 一般式におけるMがYである特許請求の範囲  
第1項記載のけい光体。

3. 一般式におけるM'がCaである特許請求の

範囲第1項又は第2項記載のけい光体。

4. 一般式におけるM''がCeである特許請求の  
範囲第1項から第3項までのいずれかに記載の  
けい光体。

5. 一般式におけるM''がTlである特許請求の  
範囲第1項から第3項までのいずれかに記載の  
けい光体。

6. 一般式における $(a+b+x+y)/c$ の関  
係が恒等1である特許請求の範囲第1項から第  
5項までのいずれかに記載のけい光体。

7.  $M_2O_3$  (ただしMは、Y, Gd及びLaから  
なる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表  
わす)又は焼成により $M_2O_3$ となりうるMで表  
わされる元素の化合物、 $M' O$  (ただしM'は、  
Zn, Mg, Ca, Sr及びBaからなる群か  
ら選ばれた少なくとも一種の元素を表わす)又  
は焼成により $M' O$ となりうるM'で表わされ  
る元素の化合物、 $Tb_2O_3$ ととなりうるTb化合物、 $M''O_3$  (た  
だしM''は、In, Bi, Ce及びTlからなる

(1)

(2)

性ふんい気中で行なわれる特許請求の範囲第7項から第9項までのいずれかに記載のけい光体の製造方法。

- 群から選ばれた少なくとも一種の元素を表わす) 又は発成により  $M_2' O_3$  となりうる  $M''$  で表わされる元素の化合物及び  $SiO_2$  よりなる混合原料を加熱することを特徴とする一般式  $aM_2 O_3 + bM' O \cdot cSiO_2 : xTb_2 O_3, yM_2' O_3$  (ただし  $M, M', M''$  は前述の意味を有し、 $x$  は、 $0.005 \leq x \leq 0.4$  なる範囲の値、 $y$  は、 $0.005 \leq y \leq 0.4$  なる範囲の値、 $a, b$  及び  $c$  は、 $0.4 \leq (a+b+x+y)/c \leq 1.1$ 、 $0.01 \leq b/c \leq 0.35$  及び  $1 \leq c \leq 6.06$  なる関係を満足する範囲の値である) で表わされるけい光体の製造方法。
8. 発成により  $M' O$  となりうる  $M'$  で表わされる元素の化合物が  $M' SiF_6$  である特許請求の範囲第7項記載のけい光体の製造方法。
  9. 混合原料の加熱が  $1000 \sim 1500^{\circ}C$  の範囲の温度で行なわれる特許請求の範囲第7項又は第8項記載のけい光体の製造方法。
  10. 混合原料の加熱が2回以上に分けて行なわれ、少なくとも2回以後の加熱は、中性又は弱還元

(3)

11.  $M$  で表わされる元素として少なくとも  $Li$  を含むものであり、混合原料の加熱が2回以上に分けて行なわれ、少なくとも2回以後の加熱は中性ふんい気中で行なわれる特許請求の範囲第7項から第9項までのいずれかに記載のけい光体の製造方法。
12. 混合原料を水、アルコール若しくはそれらの混合物により湿润状態として用いる特許請求の範囲第7項から第11項までのいずれかに記載のけい光体の製造方法。
13. 加熱によつて得たけい光体を、さらに酸性水溶液によつて後処理することを特徴とする特許請求の範囲第7項から第12項までのいずれかに記載のけい光体の製造方法。
14. 酸性水溶液が  $0.1 N \sim 1.2 N$  の範囲の酸性である特許請求の範囲第13項記載のけい光体の製造方法。

(4)

15. 混合原料をさらにハロゲン化アルカリ、炭酸アルカリ及びハロゲン化アンモニウムからなる群から選ばれた少なくとも一種のフラックスと共に加熱することを特徴とする特許請求の範囲第7項から第14項のいずれかに記載のけい光体の製造方法。
16.  $M$  で表わされる元素が  $Y$  である特許請求の範囲第7項から第15項までのいずれかに記載のけい光体の製造方法。
17.  $M'$  で表わされる元素が  $Ca$  である特許請求の範囲第7項から第16項までのいずれかに記載のけい光体の製造方法。
18.  $M''$  で表わされる元素が  $Ce$  である特許請求の範囲第7項から第17項までのいずれかに記載のけい光体の製造方法。
19.  $M''$  で表わされる元素が  $Tl$  である特許請求の範囲第7項から第18項までのいずれかに記載のけい光体の製造方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は、けい光体及びその製造方法に関する。

(5)

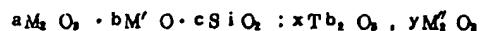
より詳しく述べては、 $Tb^{3+}$  による緑色発光を呈するけい酸塩けい光体及びその製造方法に関する。

従来緑色に発光するけい酸塩けい光体としては、 $Zn_2 SiO_4 : Mn, Y_2 SiO_4 : Tb$  (特公昭48-37670),  $Y_2 SiO_4 : Ce, Tb$  (特開昭53-127384),  $Ba_2 MgSi_2 O_6 : Tb$  (特公昭52-32874) などが知られている。これらのがけい酸塩けい光体は通常フラックスを添加して合成され、 $Li_2 CO_3, LiCl, NH_4 Cl, KF, ZnF_2, BaF_2$  等のフラックスは発成物の後処理工程で除去される。

しかしながらこれらのけい光体は、輝度が十分満足すべきものでないばかり、あるいは高輝度であつてもけい光ランプなどに用いる際空気中の熱処理に対して輝度維持率が低いなどの問題があつた。

本発明は、高輝度かつ空気中の熱処理に対して輝度維持率の良好な新規けい光体及びその製造方法を提供することを目的とする。

本発明のけい光体は、一般式



(6)

(ただし、Mは、Y, Gd及びLuからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、M'は、Zn, Mg, Ca, Sr及びBaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、M''は、In, Bi, Ce及びTlからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、xは、 $0.005 \leq x \leq 0.4$ なる範囲の値、yは $0.005 \leq y \leq 0.4$ なる範囲の値、a, b及びcは、 $0.4 \leq (a+b+x+y)/c \leq 1.1$ ,  $0.01 \leq b/c \leq 0.35$ ,  $1 \leq c \leq 6.06$ なる関係を満足する範囲の値である)で表わされることを特徴とする。

本発明のけい光体は、上記一般式においてM'で表わされる二価金属をけい光体母体に含有したことによつて著しく輝度が向上したものである。とくにb/cの値が $0.01 \leq b/c \leq 0.35$ の領域で明るい緑色発光が得られる。Tbは、付活剤として作用し、xが0.005未満では付活剤としての効果が少なく、また0.4を越えると発光輝度が低下する。また、Ce, Biなどの元素は、Tb<sup>3+</sup>の増感剤として作用し、またTb<sup>3+</sup>→Tb<sup>4+</sup>

(7)

で用いることにより、焼成時の反応性を促進し、均質なけい光体が得られる。b/cが大きい組成領域では上記けいふつ化物と二価金属炭酸塩とを併用する方法が効果的である。

フランクスとしてこの種のけい光体の合成の際従来用いていたKFなどを用いることもできる。これらのフランクスとしてハロゲン化アルカリ、炭酸アルカリ、ハロゲン化アンモニウムなどがある。

原料の調整は、水及び/又はアルコールで湿润状態としてから焼成することが好ましい。

焼成は、大気中、中性ガス中又は弱還元性ふんい気中で行なわれる。一般は焼成は2回以上に分けて行なうのが好ましい。一回目の焼成は、原料が酸化物でないときは、酸素を含むふんい気で行なうことが必要であるが、そうでなければ中性又は弱還元性ふんい気中で行なうことが好ましい。ただし原料のごく一部のみが酸化物でないものときは、他の原料酸化物の酸素をもつて足りるのでとくに酸素を含むふんい気中で行なう必要はない。

(9)

特開昭57-30782(3)  
への反応を防止し、さらにはけい光体母体の着色を防止する。yの値が0.005未満では増感効果が少なく、0.4を越えると増感効果は減少する。

また $(a+b+x+y)/c$ がほぼ1のものが輝度が大となる。

またLuは、Mで表わされる元素の50%以下であることが好ましい。Luの量が多い場合、例えばMで表わされる元素がLuのみであるけい光体は輝度がやや低い。

本発明のけい光体は、Y, Gd及び/又はLuの酸化物若しくは焼成により酸化物となり得る化合物、M'で表わされる元素の酸化物又は焼成により酸化物となり得る化合物、Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などのTb酸化物又は加熱によりTb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となり得る化合物、SiO<sub>2</sub>及びM''で表わされる元素の酸化物又は焼成により酸化物となり得る化合物並びに要すればフランクスを加えて混合し、1000~1500°Cの温度で焼成して製造し得る。

本発明のけい光体の製造方法において、M'で表わされる元素を、けいふつ化物の形で原料とし

(8)

い場合もある。二回目以降の焼成は、中性又は弱還元性ふんい気中で行なうことが好ましい。

しかしながらMで表わされる元素がLuであるとき又はその一部がLuであるとき中性ふんい気で加熱することが好ましい。Luを含む場合は弱還元性ふんい気で加熱すると、中性ふんい気で加熱した場合にくらべ輝度が低下する。

またM''で表わされる元素としてTl, Bi, Inなどを用いるときも中性ふんい気中で加熱した方が好ましい。一方、Ceを用いるときは弱還元性ふんい気中で加熱する方が好ましい。

焼成物は、通常は水洗、乾燥の後処理を行なう。この処理、好ましくは約0.1N~1.2Nの酸、で処理してから水洗、乾燥すると、酸処理を行なわな~ものに比較して発光輝度が増加する。

本発明のけい光体のX線回折の結果ではCa/Si原子比によつて結晶構造が変化し、例えばCa/Si=0.06ではY<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>構造をとり、Ca/Si=0.33ではCa<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O<sub>2</sub>で示されるアパタイト構造をとる。第1図はこれら

(10)

の結晶構造を有する母体に Tb<sup>3+</sup> を導入した場合の Tb<sup>3+</sup> 発光励起スペクトルを示したもので、図の上段は Ca / Si = 0.06、すなわち Y<sub>1.00</sub>Ca<sub>0.06</sub>Ce<sub>0.02</sub>Tb<sub>0.02</sub>SiO<sub>4</sub> なるけい光体、下段は、Ca / Si = 0.33、すなわち Y<sub>1.00</sub>Ca<sub>2</sub>Tb<sub>1.00</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> なるけい光体に対応する。

以下実施例により本発明を説明する。

#### 実施例 1～5

表1記載の原料を、水 60 ml に対して配合原料 150 g の割合で水に混合し、乾燥後、表1記載の焼成条件で一次焼成する。焼成物を粗砕し粉にかけ、さらに二次焼成を行ない、ついで弱酸で後処理する。すなわち、けい光体 100 g 当り

0.58 N の希塩酸 200 ml の割合で両者を混合し、約 10 分間かく拌する。約 30 分間静置し、上澄液をデガンテーションによって除き、十分過洗し、乾燥する。なお表中の H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> は、N<sub>2</sub> ガス中 2% の H<sub>2</sub> ガスを混合したものである。

得られたけい光体は、詳細な分析の結果、配合した二価金属は、その種類によらず 100 % 当該

(11)

は 1.2 N とした場合は、それぞれ 95%，94% であつた。一方、後処理を行なわざ焼成したままのもの、水洗後乾燥したものの輝度維持率は、それぞれ 82%，88% であつた。なおいずれの場合も熱処理前の輝度は、ほとんど同じであつた。このように弱酸による後処理の効果は極めて優れている。

(13)

特開昭 57- 30782 (4)  
けい光体に導入されているもの、つまり、表1記載の元素、数値をとつものである。なお番号のローマ数字は比較例の番号である。すなわち、けい光体は、比較例 I は、Y<sub>1.00</sub>Ce<sub>0.02</sub>Tb<sub>0.02</sub>SiO<sub>4</sub>、実施例 1 は、Y<sub>1.00</sub>Zn<sub>0.02</sub>Ce<sub>0.02</sub>Tb<sub>0.02</sub>SiO<sub>4</sub>、実施例 2 は、Y<sub>1.00</sub>Mg<sub>0.04</sub>Ce<sub>0.02</sub>Tb<sub>0.02</sub>SiO<sub>4</sub>、実施例 3 は、Y<sub>1.00</sub>Ca<sub>0.04</sub>Ce<sub>0.02</sub>Tb<sub>0.02</sub>SiO<sub>4</sub>、実施例 4 は、Y<sub>1.00</sub>Sr<sub>0.04</sub>Ce<sub>0.02</sub>Tb<sub>0.02</sub>SiO<sub>4</sub>、実施例 5 は、Y<sub>1.00</sub>Ba<sub>0.04</sub>Ce<sub>0.02</sub>Tb<sub>0.02</sub>SiO<sub>4</sub> なる構造となる。254 nm の水銀蒸気共鳴線励起による輝度を比較例 I を 100 として表1に示す。表から明らかのように二価金属の導入により輝度が向上している。

本発明のけい光体の発光スペクトルは、M' 元素を含まないもののそれとほとんど同じである。

第2図に実施例 1 のけい光体の発光スペクトルを示す。

実施例 1 で得たけい光体を 620°C で 10 分間空気中熱処理したところ、輝度維持率は、95% であつた。また後処理の希塩酸濃度を 0.12 N 又

(12)

表 1

番 号 (モル)	I	1	2	3	5	
					4	5
Y <sub>1.00</sub> O <sub>2</sub>	0.83	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81
CeO <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
SiO <sub>4</sub>	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
M'SiF <sub>6</sub>		ZnSiF <sub>6</sub>	MgSiF <sub>6</sub>	CaSiF <sub>6</sub>	SrSiF <sub>6</sub>	BaSiF <sub>6</sub>
フランクス	KF 0.32	—	—	—	—	—
一 次	1340°C 2h, H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	1350°C 2h, H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>				
二 次	1390°C 2h, H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	1400°C 2h, H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>				

(14)

## 実施例 6, 7, 8

実施例 1, 2, 3 と同様の原料を、メタノール 60 ml に対して配合原料 150 g の割合でそれぞれメタノールに混合し、乾燥後、実施例 1 ~ 3 と同様に処理し、それぞれ実施例 6 は同 1 と、実施例 7 は同 2 と、実施例 8 は同 3 と同じけい光体を得た。実施例 6, 7, 8 はけい光体の相対輝度は、比較例 I を 100 としてそれぞれ 124, 122 及び 120 であり、いずれも対応する実施例 1 ~ 3 のそれに比較し、4 ~ 9 % の輝度向上が得られた。

## 実施例 9, 10

比較例 II、及び実施例 9 として表 2 記載の原料を用い、実施例 1 と同様に処理し、表 2 記載の元素、数値をとつたけい光体、すなわち、比較例 II は、 $Y_{1.00} TL_{0.02} Tb_{0.02} SiO_4$ 、実施例 9 は、 $Y_{1.00} TL_{0.02} Ca_{0.04} Tb_{0.02} SiO_4$ なるけい光体を得た。実施例 9 は原料の  $SiO_4$  としてコロイダルシリカを用いたが、実施例 10 は沈降性シリカを用いて同様のけい光体を製造した。これらのがけい光体を得られた。

	1	2	3	4	5	Y	Y	Y	Ba	Ca	Sr	Ba
番号	M	Y	-	Zn	Mg	Ca	Ce	Ce	Ce	Ce	Ce	Ce
	M'	M'	M''	Ce	Ce							
a	0.83	0.81	0.81	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
b	-	-	-	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
c	x	x	x	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
x	y	y	y	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
y				1.00	1.13	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
相対輝度												
1												
試験												

(15)

体の相対輝度は、比較例 II を 100 として実施例 9 は 134、実施例 10 は 133 であった。このように  $M'$  で表わされる元素をけい光体母体に含むことによって相対輝度が向上する。また  $M''$  として  $Tl$  を用いると、常に純白色の母体色のけい光体が得られる。

表 2

番号	II	9
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル)	0.79	0.77
Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.01
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0.10	0.10
SiO <sub>4</sub>	1.01	1.01
M' SiF <sub>6</sub>		CaSiF <sub>6</sub>
		0.04
フラックス	$\frac{Li_2CO_3}{0.10}$	
一次	1100°C 2h, air	1250°C 2h, N <sub>2</sub>
二次	1100°C 2h, air	1150°C 2h, N <sub>2</sub>

(17)

番号	II	9
M	Y	Y
M'	-	Ca
M''	Tl	Tl
a	0.79	0.77
b	-	0.04
c	1.01	1.01
x	0.20	0.20
y	0.01	0.01
相対輝度	100	134

実施例 11, 12

実施例 3 の原料の CeO<sub>2</sub> に代えて In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.01 モル (実施例 11) 又は Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.01 モル (実施例 12) を用い、また焼成条件は、共に一次 N<sub>2</sub> ガス中 1350°C、3 時間、二次 N<sub>2</sub> ガス中 1350°C、3 時間の条件としたほか実施例 3 と同様に処理し、 $Y_{1.00} Ca_{0.04} In_{0.01} Tb_{0.02} SiO_4$  (実施例 11)、 $Y_{1.00} Ca_{0.04} Bi_{0.01} Tb_{0.02} SiO_4$  (実施例 12) なるけい光体を得た。これらのがけい光体の相対輝度は比較例 I を 100 として 107

(18)

(実施例11)、111(実施例13)であつた。  
実施例13、14、15、16、17

表3記載の原料をそれぞれ用い、焼成条件のはかは実施例1と同様に処理し、表3記載の元素、数値の一般式で表わされるけい光体、すなわち、表4記載の構造のものを得た。実施例13のけい光体の発光スペクトルを第3図に示す。なお、比較例IIIは、 $\text{SiO}_3$ 系以外のものと比較するためのもので、実施例15、16の相対輝度は比較例IIIを100としている。一方、実施例13、14、17の相対輝度は、比較例Iを100としている。

なお、実施例14において $\text{La}$ とYの比率を変化させ、( $\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.01}$ )及び( $\text{Y}_{0.99}\text{La}_{0.01}$ )としたけい光体を得たが、これらの相対輝度も実施例14と同じであつた。

(19)

番号	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	III	
						1150°C 2h, $\text{N}_2$	1350°C 2h, $\text{N}_2$
一 次	1150°C 2h, $\text{N}_2$	1350°C 2h, $\text{N}_2$	1150°C 3h, $\text{N}_2$	1250°C 3h, $\text{N}_2$	1150°C 3h, $\text{N}_2$		
二 次	1250°C 2h, $\text{N}_2$	1350°C 2h, $\text{N}_2$	1250°C 3h, $\text{H}_2/\text{N}_2$	1250°C 3h, $\text{N}_2$	1200°C $\text{H}_2/\text{N}_2$		
M	Gd	Y, La	Y	Y	Y		
M'	Ba	Ba	Ca	Ca	Ca	-	
M''	T <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	Ce	T <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	Ce	
a	0.81	0.81	0.81	3.32	0.67	0.83	
b	0.04	0.04	0.04	2	0.04	0	
c	1.01	1.01	2.02	6.06	1.01	2.02	
x	0.16	0.16	0.16	0.64	0.3	0.16	
y	0.01	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01	
相対輝度	1.08	1.18	1.02	7.1	1.98	1.00	

(21)

表 3

番号	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	III
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.729	0.81	3.32	0.67	0.83
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.81	-	-	-	-	-
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.81	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub>	-	-	-	1.76	-	-
T <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.01	-	0.04	0.01	-
CeO <sub>2</sub>	-	-	0.02	-	-	0.02
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0.08	0.08	0.08	0.32	0.15	0.08
SiO <sub>2</sub>	1.01	1.01	2.02	6.06	1.01	2.02
M'SiF <sub>6</sub>	0.04	0.04	0.04	0.24	0.04	-

(20)

表 4

番号	構造
1.3	Gd <sub>1.01</sub> Ba <sub>0.04</sub> T <sub>2</sub> O <sub>0.02</sub> Tb <sub>0.12</sub> SiO <sub>3</sub>
1.4	(Y <sub>0.9</sub> La <sub>0.1</sub> ) <sub>1.01</sub> Ba <sub>0.04</sub> T <sub>2</sub> O <sub>0.02</sub> Tb <sub>0.12</sub> SiO <sub>3</sub>
1.5	Y <sub>1.01</sub> Ca <sub>0.04</sub> Ce <sub>0.02</sub> Tb <sub>0.12</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
1.6	Y <sub>0.94</sub> Ca <sub>2</sub> T <sub>2</sub> O <sub>0.02</sub> Tb <sub>1.22</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>0.02</sub>
1.7	Y <sub>1.04</sub> Ca <sub>0.04</sub> T <sub>2</sub> O <sub>0.02</sub> Tb <sub>0.08</sub> SiO <sub>3</sub>
III	Y <sub>1.06</sub> Ce <sub>0.02</sub> Tb <sub>0.12</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

実施例18

実施例3と同様の原料に、さらにフランクスとして0.08モルのKFを加え、一次焼成条件を1200°C、3時間、 $\text{N}_2$ ガス中、二次焼成条件を1250°C、3時間、 $\text{H}_2/\text{N}_2$ ガス中で行なつたほか、実施例3と同様に処理し、同じけい光体を得た。このけい光体の相対輝度は、122であつた。

また $\text{CaSiF}_6$ を加えることなく一次焼成はKFのみをフランクスとして加えて焼成し、二次焼成に $\text{CaSiF}_6$ を加え、他は同じ条件で同じけい光体を製造するとその相対輝度は、120であつた。

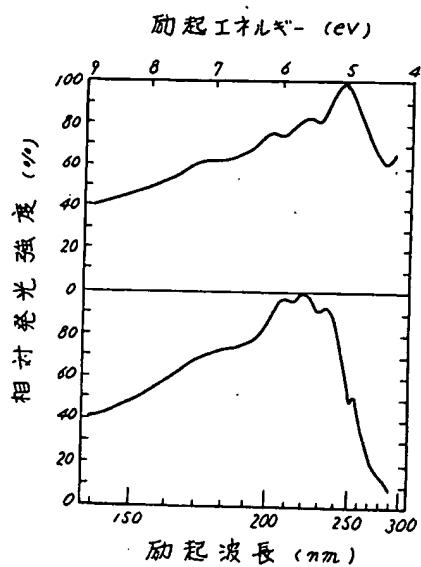
(22)

第 1 図

## 図面の簡単な説明

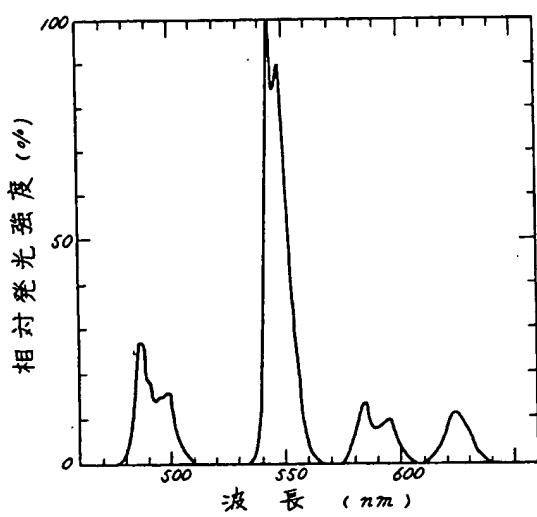
第 1 図は、本発明のけい光体の発光励起スペクトルを示す図、第 2 図及び第 3 図は、それぞれ本発明のけい光体の発光スペクトルを示す図である。

代理人 弁理士 薄田利幸



(23)

第 2 図



第 3 図

